

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. März 2004 (04.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/018568 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09C 1/36**

Zum Braeuhaus 40, 40764 Langenfeld (DE). **SCHMITT**,
Volker; Kradenpuhl 42, 42799 Leichlingen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007887

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Juli 2003 (18.07.2003)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BR, CA, CN, IN, JP,
MX, PL, SG, ZA.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 36 366.8 8. August 2002 (08.08.2002) DE

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(71) Anmelder: **KRONOS INTERNATIONAL, INC.**
[DE/DE]; Postfach 10 07 20, 51307 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder: **DREWS-NICOLAI, Lydia**; Hofrichterstr. 3,
51067 Köln (DE). **BLUEMEL, Siegfried**; An der Decker-
sweide 24, 40883 Ratingen (DE). **ELFENTHAL, Lothar**;

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.



WO 2004/018568 A1

(54) Title: METHOD FOR SURFACE TREATMENT OF A TITANIUM DIOXIDE PIGMENT

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR OBERFLÄCHENBEHANDLUNG EINES TITANDIOXID-PIGMENTS

(57) Abstract: The invention relates to a method for surface treatment of a titanium dioxide pigment, a titanium dioxide pigment exhibiting high graying stability and high coverability. The invention also relates to the use thereof in the production of decorative paper.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung eines Titandioxid-Pigments, ein Titan-
dioxid-Pigment mit hoher Vergrauungsstabilität und hohem Deckvermögen und seine Verwendung bei der Herstellung von Dekor-
papier.

Verfahren zur Oberflächenbehandlung eines Titandioxid-Pigments

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung eines Titandioxid-Pigments, ein Titandioxid-Pigment mit hoher Vergrauungsstabilität und hohem Deckvermögen und
5 seine Verwendung bei der Herstellung von Dekorpapier.

Dekorpapier ist ein Bestandteil einer dekorativen Duroplasto-oberfläche, die vorzugsweise zur Veredlung von Möbeloberflächen und für Laminat-Fußböden eingesetzt wird. Als Lamine werden Schichtpress-Stoffe bezeichnet, in denen beispielsweise Holz und Papier mit Harz
10 verpresst sind. Durch die Verwendung von speziellen Kunstharzen wird eine außerordentlich hohe Kratz-, Stoß-, Chemikalien- und Hitzebeständigkeit der Lamine erreicht.

Die Verwendung von Spezialpapieren (Dekorpapieren) ermöglicht die Herstellung dekorativer Oberflächen, wobei das Dekorpapier nicht nur als Deckpapier für unattraktive
15 Holzwerkstoffoberflächen, sondern auch als Träger für das Kunstharz dient.

Zu den Anforderungen, die an ein Dekorpapier gestellt werden, gehören u.a. Deckvermögen (Opazität), Lichtechtheit (Vergrauungsstabilität), Farbechtheit, Nassfestigkeit, Imprägnierbarkeit und Bedruckbarkeit.

20 Um die erforderliche Opazität des Dekorpapiers zu erzielen, ist ein Pigment auf Basis Titandioxid prinzipiell hervorragend geeignet. Bei der Papierherstellung wird in der Regel ein Titandioxid-Pigment bzw. eine Titandioxid-Pigment-Suspension mit einer Faser-Suspension vermischt. Die Wechselwirkungen der einzelnen Komponenten (Fasern, Pigment, Wasser) untereinander tragen zur Papierblattbildung bei und bestimmen die Retention des Pigments.
25 Unter Retention versteht man das Rückhaltevermögen aller anorganischen Stoffe im Papier bei der Herstellung.

Neben den Einsatzstoffen Pigment und Fasern kommen im allgemeinen auch Hilfs- und Zusatzstoffe zum Einsatz. Diese können die Wechselwirkungsmechanismen zwischen Fasern, Pigment und Wasser beeinflussen.

30 Für die Anwendung im Dekorpapier existieren eine Reihe von Titandioxid-Pigmenten. Neben den wichtigsten Eigenschaften wie Retention und Opazität (Deckvermögen) spielt die Vergrauungsstabilität eine entscheidende Rolle.

35 Es ist bekannt, dass Titandioxid photochemisch aktiv ist. Ein mit Titandioxid pigmentiertes Dekorpapier weist unter Einwirkung von UV-Strahlung in Gegenwart von Feuchte eine

zunehmende Vergrauung auf. Zur Vermeidung dieses Problems werden die Pigmente mit unterschiedlichen Stoffen oberflächenbehandelt, beispielsweise mit Al_2O_3 aquat. und einem farblosen Metallphosphat (US 3 926 660), mit Zinkphosphat (US 5 114 486), mit Cerphosphat und Aluminiumphosphat (GB 2 042 573) oder nur mit Aluminiumphosphat (EP 0 753 546 A2). In der DE 15 92 873 wird ein Verfahren zur Verbesserung der Pigment-Lichtbeständigkeit beschrieben, bei dem im Anschluss an die Beschichtung mit Magnesiumsilikat eine Glühung bei 600 °C stattfindet.

Ein TiO_2 -Pigment mit verbesserten Retentionseigenschaften, dessen Kern mit aufeinanderfolgenden Schichten von Aluminiumoxidphosphat, Aluminiumoxid und Magnesiumoxid überzogen ist, wird in der EP 0 713 904 B1 vorgestellt.

Beim Einsatz von Pigmenten aus diesen Verfahren in Laminaten geht allerdings eine Verbesserung in der Opazität einher mit einer Verschlechterung in der Vergrauungsstabilität.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren anzugeben, mit dem Pigmente mit hohem Deckvermögen und gleichzeitig hoher Vergrauungsstabilität für den Einsatz in Dekorpapieren hergestellt werden können.

Die Aufgabe wird dergestalt gelöst, dass ein Titandioxid-Pigment einer Oberflächenbehandlung unterzogen wird, die durch folgende Verfahrensschritte gekennzeichnet ist:

- a) Herstellen einer wässrigen Suspension von Titandioxid-Grundkörper,
- b) Zugabe einer Phosphorverbindung,
- c) Zugabe einer Titanverbindung,
- d) Zugabe einer Aluminiumverbindung,
- e) Einstellen des pH-Werts der Suspension auf einen pH-Wert von 8 bis 10 bevorzugt 8,5 bis 9,5
- f) Zugabe einer Magnesiumverbindung,
- g) Stabilisieren des pH-Werts der Suspension im Bereich von 8 bis 10 bevorzugt 8,5 bis 9,5,
- h) Abtrennen des TiO_2 -Pigments durch Filtration, anschließendes Waschen, Trocknen und Mahlen des Pigments.

Weitere vorteilhafte Verfahrensvarianten sind in den Unteransprüchen beschrieben.

Gegenstand der Erfindung ist also ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Titandioxid-Pigmenten, das zu Pigmenten mit hohem Deckvermögen und hoher Retention und gleichzeitig hoher Vergrauungsstabilität führt, des weiteren ein Pigment mit diesen Eigenschaften und die Verwendung dieses Pigments bei der Dekorpapierherstellung.

Es hat sich überraschend gezeigt, dass durch die Zugabe einer Titanverbindung während der anorganischen Oberflächenbehandlung des Pigments mit Phosphor- und Aluminiumverbindungen sowohl eine hohe Opazität als auch eine sehr gute
5 Vergrauungsstabilität erreicht werden können.

Die Oberflächenbehandlung geht aus von einem TiO_2 -Grundkörper, vorzugsweise hergestellt nach dem Chloridprozess. Unter TiO_2 -Grundkörper versteht man das noch nicht nachbehandelte TiO_2 -Rohpigment. Der Grundkörper kann zunächst gemahlen werden,
10 beispielsweise in einem Nassmahlverfahren. Vorzugsweise wird bei der Nassmahlung ein Dispergiermittel zugegeben. Mit dem gemahlenen Grundkörper wird eine wässrige Suspension hergestellt. Diese Suspension kann basisch oder sauer eingestellt sein, bevorzugt wird von einer basischen Suspension ausgegangen mit einem pH-Wert von 9 bis 11. Das Verfahren wird bei einer Temperatur von unter 70 °C durchgeführt, bevorzugt bei 55
15 bis 65 °C.

Zu der Suspension wird eine Phosphorverbindung gegeben in einer Menge von 0,4 bis 6,0 Gew.-%, bevorzugt 1,0 bis 4,0 Gew.-% gerechnet als P_2O_5 bezogen auf TiO_2 -Grundkörper. Besonders gute Ergebnisse werden mit P_2O_5 -Gehalten von 1,6 bis 2,8 Gew.-% bezogen auf Grundkörper erreicht. Geeignete Phosphorverbindungen sind vorzugsweise anorganische
20 Phosphorverbindungen wie Alkaliphosphate, Ammoniumphosphat, Polyphosphate, Phosphorsäure oder gegebenenfalls Mischungen dieser Verbindungen. Es sind aber auch andere anorganische Phosphorverbindungen einsetzbar.

Des weiteren wird eine Titanverbindung zugegeben, z. B. Titanylsulfat, Titanylchlorid oder eine andere hydrolysierbare Titanverbindung oder Mischungen dieser Verbindungen. Die
25 zugegebene Menge der Titanverbindung beträgt 0,1 bis 3,0 Gew.-% bevorzugt 0,1 bis 1,5 Gew.-% und insbesondere 0,1 bis 1,0 Gew.-% gerechnet als TiO_2 bezogen auf TiO_2 -Grundkörper in der Suspension.

Nachfolgend wird eine Aluminiumverbindung sauren oder basischen Charakters in die Suspension gegeben. Besonders geeignet als saure Aluminiumverbindung ist

30 Aluminiumsulfat, dies ist jedoch nicht als Einschränkung zu verstehen. Als alkalische Aluminiumverbindungen kommen Natriumaluminat, alkalisches Aluminiumchlorid, alkalisches Aluminiumnitrat oder andere alkalische Aluminiumsalze oder Mischungen dieser Verbindungen in Frage.

Üblicherweise wird man nach jeder Zugabe die Suspension etwa 30 min rühren, um eine
35 Homogenisierung zu erreichen. Es ist jedoch auch möglich, die Titanverbindung und die Aluminiumverbindung gleichzeitig zuzugeben.

Eine besondere Ausführung des Verfahrens besteht darin, dass parallel zur Aluminiumverbindung eine Säure oder Lauge oder eine zweite Aluminiumverbindung zugegeben wird, um den pH-Wert konstant im Bereich von 2 bis 10 bevorzugt im Bereich von 4 bis 9 und insbesondere im Bereich von 6 bis 8 zu halten. Bei einer besonders vorteilhaften Verfahrensvariante wird der pH-Wert durch die austarierte parallele Zugabe von Natriumaluminat und HCl gesteuert. Eine andere Verfahrensweise besteht darin, den pH-Wert durch eine gesteuerte Zugabe von Aluminiumsulfat und Natriumaluminat konstant zu halten.

Nachfolgend wird die Suspension auf einen pH-Wert von 8 bis 10 vorzugsweise 8,5 bis 9,5 eingestellt. Die Einstellung des pH-Werts nimmt der Fachmann in üblicher Art mit Hilfe entsprechender saurer oder alkalischer Verbindungen vor. Als Alkalien kommen dabei beispielsweise alkalische Aluminiumsalze wie Natriumaluminat, alkalisches Aluminiumchlorid, alkalisches Aluminiumnitrat oder Laugen wie Natronlauge oder Ammoniak oder eine Kombination dieser Alkalien zum Einsatz.

Die Gesamtmenge an Aluminium in der Suspension, eingetragen durch die verschiedenen Aluminiumverbindungen beträgt 2,0 bis 7,5 Gew.-% bevorzugt 3,5 bis 7,5 Gew.-% gerechnet als Al_2O_3 bezogen auf TiO_2 -Grundkörper.

Anschließend wird 0,1 bis 1 Gew.-% bevorzugt 0,2 bis 0,5 Gew.-% einer Magnesiumverbindung gerechnet als MgO bezogen auf TiO_2 -Grundkörper zugegeben. Als Magnesiumverbindung eignen sich wasserlösliche Magnesiumsalze wie Magnesiumsulfat, Magnesiumchlorid und andere Magnesiumsalze sowie Mischungen dieser Verbindungen. Der pH-Wert soll bei 8 bis 10 bevorzugt bei 8,5 bis 9,5 gehalten werden, falls erforderlich mit Hilfe geeigneter alkalischer Medien.

Im Anschluss wird das nachbehandelte TiO_2 -Pigment durch Filtration von der Suspension abgetrennt und der entstandene Filterkuchen gewaschen.

Zur weiteren Verbesserung der Vergrauungsstabilität kann das Pigment zusätzlich mit Nitrat behandelt werden in einer Konzentration von bis 1,0 Gew.-% NO_3 im fertigen Pigment.

Darüberhinaus kann der End-pH-Wert des fertigen Pigments durch Zugabe einer geeigneten Substanz bzw. einer Mischung von geeigneten Substanzen eingestellt werden. Die Steuerung des pH-Werts erfolgt über den Säurecharakter und über die eingesetzte Menge der Substanz. Grundsätzlich geeignet sind Verbindungen, die die optischen Pigmenteigenschaften nicht beeinträchtigen, die temperaturstabil sind in Hinblick auf die abschließende Pigmenttrocknung bzw. Mahlung und die entweder der Filterpaste, im Trockner oder bei der Dampfmahlung zugegeben werden können. Beispielsweise kommen Säuren wie Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure oder auch Zitronensäure in Frage

oder saure Salze wie saure Chloride, Sulfate oder dergleichen, die die angegebenen Bedingungen erfüllen.

Insbesondere bieten sich Nitratverbindungen an. Bei der Verwendung von Natriumnitrat liegt der End-pH-Wert des Pigments bei über 9. Eine pH-Erniedrigung kann durch die

5 Verwendung von sauren Nitratverbindungen oder eine Kombination von sauren und nicht-sauren Nitratverbindungen, beispielsweise: Aluminiumnitrat, Gemisch aus Aluminiumnitrat und Natriumnitrat, Gemisch aus Aluminiumnitrat und Salpetersäure usw. erreicht werden. Beispielsweise führt die Zugabe von 0,4 Gew.-% Aluminiumnitrat gerechnet als NO_3 in die Filterpaste zu einer Absenkung des End-pH-Werts auf etwa 8.

10 Abschließend erfolgt die Trocknung und Mahlung des Pigments.

Das nach diesem Verfahren hergestellte Pigment zeigt gegenüber den Vergleichspigmenten im Laminat verbessertes Deckvermögen und verbesserte Vergrauungsstabilität sowie gute
15 Retention und ist für den Einsatz im Dekorpapier hervorragend geeignet.

Beispiele:

Im folgenden ist die Erfindung beispielhaft beschrieben. Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich die Mengenangaben auf Grundkörper TiO_2 in der Suspension.

Beispiel 1

Eine Suspension von Titandioxid aus dem Chloridprozess wird nach Sandmahlung mit einer TiO_2 -Konzentration von 400 g/l bei 60 °C mit NaOH auf einen pH-Wert von 10 eingestellt. Unter Rühren werden der Suspension 2,4 Gew.-% P_2O_5 als Dinatriumhydrogenphosphat-
25 Lösung zugefügt. Die Zugabezeit beträgt 60 Minuten. Anschließend werden nach einer Rührzeit von 30 Minuten 0,2 Gew.-% TiO_2 in Form von Titanylsulfat-Lösung zugegeben. Es folgt eine weitere Rührzeit von 30 Minuten. Der Suspension wird im nächsten Schritt innerhalb von 30 Minuten 2,7 Gew.-% Al_2O_3 als saure Aluminiumsulfat-Lösung zugemischt. Die saure Suspension wird nach einer Rührzeit von 30 Minuten mit Hilfe einer alkalischen
30 Natriumaluminat-Lösung in der Menge von 3,7 Gew.-% gerechnet als Al_2O_3 auf einen pH-Wert von 9,0 eingestellt. Die Zugabezeit beträgt 40 Minuten. Im Anschluss an eine Rührzeit von 30 Minuten erfolgt die Zugabe von 0,5 Gew.-% MgO als Magnesiumsulfat-Lösung. Die Suspension wird nach 30 Minuten Rührzeit mit NaOH auf einen pH-Wert von 9 eingestellt. Die nachbehandelte TiO_2 -Suspension wird nach einer weiteren Rührzeit von zwei Stunden
35 filtriert und gewaschen. Die gewaschene Filterpaste wird nach Zugabe von 0,25 Gew.-% NO_3

als NaNO_3 bezogen auf TiO_2 -Pigment in einem Sprühtrockner getrocknet und anschließend dampfgemahlen.

Vergleichsbeispiel 1

- 5 Das Pigment wird in vergleichbarer Weise wie unter Beispiel 1 beschrieben hergestellt, außer dass Titanylsulfat und Magnesiumsulfat nicht Bestandteile der Nachbehandlung sind. Der sandgemahlenen TiO_2 -Suspension (400g/l TiO_2), die eine Temperatur von 60°C und einen pH-Wert von 10 aufweist, wird unter Rühren 2,4 Gew.-% P_2O_5 als
- 10 Dinatriumhydrogenphosphat-Lösung zugefügt. Der Suspension werden im nächsten Schritt 3,0 Gew.-% Al_2O_3 als saure Aluminiumsulfat-Lösung zugemischt. Die saure Suspension wird mit Hilfe einer alkalischen Natriumaluminat-Lösung in einer Menge von 3,4 Gew.-% gerechnet als Al_2O_3 auf einen pH-Wert von 7,2 eingestellt. Die weitere Aufarbeitung (Filtern, Waschen, Nitratbehandlung, Trocknen, Mahlen) entspricht Beispiel 1.

15 Vergleichsbeispiel 2

- Das Pigment wird in vergleichbarer Weise wie unter Beispiel 1 beschrieben hergestellt, außer dass Titanylsulfat nicht Bestandteil der Nachbehandlung ist. Der sandgemahlenen TiO_2 -Suspension (400g/l TiO_2), die eine Temperatur von 60°C und einen pH-Wert von 10 aufweist, wird unter Rühren 2,4 Gew.-% P_2O_5 als
- 20 Dinatriumhydrogenphosphat-Lösung zugefügt. Der Suspension werden im nächsten Schritt 2,6 Gew.-% Al_2O_3 als saure Aluminiumsulfat-Lösung zugemischt. Die saure Suspension wird mit Hilfe einer alkalischen Natriumaluminat-Lösung in der Menge von 3,0 Gew.-% gerechnet als Al_2O_3 auf einen pH-Wert von 9,2 eingestellt. Im Anschluss erfolgt die Zugabe von 0,5 Gew.-% MgO als Magnesiumsulfat-Lösung. Mit NaOH wird ein pH-Wert von 9 eingestellt.
- 25 Die weitere Aufarbeitung entspricht Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1.

Testmethoden

- Die auf diese Weise hergestellten Titandioxid-Pigmente wurden in Dekorpapier auf Basis Melaminharz eingearbeitet und anschließend hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften und
- 30 Vergrauungsresistenz in verpressten Laminaten untersucht. Dazu wurde das zu prüfende Titandioxid-Pigment in Zellulose eingearbeitet und Blätter mit einem Blattgewicht von etwa 100 g/m² und einem TiO_2 -Massenanteil von etwa 40 % hergestellt.

a) Laminatherstellung (Labormaßstab)

- 35 Es wird eine 36,5 %ige wässrige Pigmentsuspension aus 146 g Titandioxid-Pigment und 254 Leitungswasser hergestellt. Für die Testung werden 30 g Zellstoff (ofentrocken) zugrunde

gelegt. Die entsprechende Menge Pigmentsuspension wird an die Retention und den gewünschten Aschegehalt, hier $40 \% \pm 1$, bzw. das Flächengewicht, hier $100 \text{ g/m}^2 \pm 1$, angepasst. Die Vorgehensweise und die eingesetzten Hilfsstoffe sind dem Fachmann bekannt.

- 5 Aschegehalt (Titandioxid-Gehalt) eines Blattes sowie Retention des Pigments werden anschließend bestimmt. Zur Bestimmung des Aschegehalts wird eine definierte Gewichtsmenge des hergestellten Papiers mit einem Schnellverascher bei 900°C verascht. Über die Auswaage des Rückstands ist der Massenanteil an TiO_2 (entspricht dem Aschegehalt) zu berechnen.
- 10 Unter Retention versteht man das Rückhaltevermögen aller anorganischen Stoffe im Papierblatt auf dem Sieb der Papiermaschine. Die sogenannte One-Pass-Retention gibt den prozentualen Anteil an, der beim einmaligen Beschickungsvorgang der Papiermaschine zurückgehalten wird. Der prozentuale Anteil der Asche bezogen auf den Massenanteil des eingesetzten Pigments am Gesamtfeststoff der Suspension ergibt die Retention.
- 15 Die weitere Verarbeitung des Papiers umfasst die Imprägnierung und Verpressung zu Laminaten. Das zu beharzende Blatt wird in eine Harzlösung eingetaucht und für 25 Sekunden im Umlufttrockenschrank bei 130°C vorkondensiert. Entsprechend erfolgt eine zweite Imprägnierung, wobei die Verweilzeit im Trockenschrank 110 Sekunden beträgt. Das Blatt hat eine Restfeuchte von 4 bis 6 Gew.-%. Die kondensierten Blätter werden mit
- 20 Phenolharz getränkten Kernpapieren, weißem und schwarzem Underlay-Papier zu Presspaketen zusammengelegt.
- Bei dem Versuch bestand der Laminataufbau aus 9 Schichten: Papier, Papier, Kernpapier, Kernpapier, Gegenzug aus schwarzem Underlay, Kernpapier, Kernpapier, schwarz/weißes Underlay, Papier.
- 25 Das Pressen der Pakete erfolgt mit Hilfe einer Wickert Laminat-Pressen Typ 2742 bei einer Temperatur von 140°C und einem Druck von 90 bar für eine Presszeit von 300 Sekunden.

b) Testung

- Die Messung der optischen Eigenschaften und der Vergrauungsstabilität der Lamine erfolgte mit handelsüblichen Geräten (Spektralphotometer, Xenotestgerät).
- 30 Zur Beurteilung der optischen Eigenschaften von Schichtpress-Stoffen werden die Farbwerte (CIELAB L^* , $-a^*$, $-b^*$) nach DIN 6174 mit Hilfe des ELREPHO® 3300-Farbmessgeräts über weißem und schwarzem Underlay bestimmt. Die Opazität ist ein Maß für die Lichtdurchlässigkeit oder Transmission des Papiers. Als Maß der Opazität der Lamine
- 35 wurden folgende Größen gewählt: CIELAB L^*_{schwarz} , die Helligkeit der Lamine gemessen über schwarzem Underlay-Papier, und der Opazitätswert $L [\%] = Y_{\text{schwarz}}/Y_{\text{weiß}} \times 100$, ermittelt

aus dem Y-Wert gemessen über schwarzem Unterlay-Papier (Y_{schwarz}) und dem Y-Wert über weißem Unterlay-Papier ($Y_{\text{weiß}}$).

Die Werte werden mit einem Spektralphotometer (ELREPHO® 3300) gemessen.

Zur Beurteilung der Vergrauungsstabilität (Lichteinheit) der Titandioxid-Pigmente bzw. der

- 5 Titandioxid-Pigmentmischungen werden die entsprechenden Laminatmuster in einem XENOTEST® 150S belichtet. Für die Beurteilung wird die Seite des Laminats, auf der zwei Papiere miteinander verpresst werden, gemessen. Es werden die Farbwerte CIELAB L^* , a^* und b^* nach DIN 6174 vor und nach einer Dauer von 96 Stunden Belichtung im XENOTEST® 150S gemessen. Die Lichtquelle ist eine Xenon-Bogen-Lampe. Die Temperatur im
- 10 Innenraum des Gerätes liegt bei 23 ± 3 °C, die relative Feuchte bei 65 ± 5 %. Die Proben werden im „Wendelauf“ belichtet. Als Maß für die Vergrauungsstabilität werden sowohl $\Delta L^* = L^*_{\text{vorher}} - L^*_{\text{nacher}}$ als auch $\Delta E^* = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2}$ angegeben

Testergebnisse:

- 15 Die Testergebnisse für die mit dem erfindungsgemäßen Beispiel-Pigment und mit den Vergleichsbeispiel-Pigmenten 1 und 2 hergestellten Lamine sind in der Tabelle zusammengefasst. Alle drei Beispiele bzw. Vergleichsbeispiele sind auf gleiche Aschegehalte eingestellt.

- Es zeigt sich, dass das mit dem erfindungsgemäßen Pigment hergestellte Laminat (Beispiel
- 20 1) sich sowohl durch hohe Opazität (L^*_{schwarz} und L) als auch durch hohe Vergrauungsstabilität (ΔL^* und ΔE^*) auszeichnet. Die mit den beiden Vergleichspigmenten 1 und 2 hergestellten Lamine fallen dagegen entweder bei der Opazität (Vergleichsbeispiel 1) oder bei der Vergrauungsstabilität (Vergleichsbeispiel 2) signifikant ab. Auch die Retention konnte bei dem mit dem erfindungsgemäßen Pigment hergestellten Papier gegenüber
- 25 Vergleichsbeispiel 2 verbessert werden.

Tabelle

5	CIELAB Farbwerte									
	über weiß					über schwarz				
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	Opazität L [%]	Aschegehalt [Gew.-%]	Retention (one-pass) [Gew.-%]	Vergrauungs- stabilität ΔL^* ΔE^*
10 Beispiel 1	93,1	-1,2	2,6	90,9	-1,3	0,5	94,1	40,4	74	1,0 1,5
Vergleichs- beispiel 1	92,9	-1,2	2,8	90,2	-1,3	0,5	92,8	40,6	75	1,1 1,6
15 Vergleichs- beispiel 2	93,2	-1,2	2,5	90,9	-1,2	0,4	93,7	40,5	72	1,3 1,8

20 Bei allen Testungen betrug das Flächengewicht 100 g/m².

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Oberflächenbehandlung eines Titandioxid-Pigments gekennzeichnet durch folgende Schritte:
 - a) Herstellen einer wässrigen Suspension von Titandioxid-Grundkörper,
 - b) Zugabe einer Phosphorverbindung,
 - c) Zugabe einer Titanverbindung,
 - d) Zugabe einer Aluminiumverbindung,
 - e) Einstellen des pH-Werts der Suspension auf einen Wert von 8 bis 10 bevorzugt 8,5 bis 9,5,
 - f) Zugabe einer Magnesiumverbindung,
 - g) Stabilisieren des pH-Werts der Suspension im Bereich von 8 bis 10 bevorzugt 8,5 bis 9,5,
 - h) Abtrennen des TiO_2 -Pigments durch Filtration, anschließendes Waschen, Trocknen und Mahlen des Pigments
2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die zugegebene Phosphorverbindung eine anorganische Phosphorverbindung ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2 dadurch gekennzeichnet, dass die anorganische Phosphorverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkaliphosphaten, Ammoniumphosphaten, Polyphosphaten, Phosphorsäure und gegebenenfalls Mischungen dieser Verbindungen.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, dass die Menge der zugegebenen Phosphorverbindung 0,4 bis 6,0 Gew.-% bevorzugt 1,0 bis 4,0 Gew.-% und insbesondere 1,6 bis 2,8 Gew.-% beträgt gerechnet als P_2O_5 bezogen auf TiO_2 -Grundkörper in der Suspension.
5. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die zugegebene Titanverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Titanylsulfat, Titanylchlorid und anderen hydrolyisierbaren Titanverbindungen sowie Mischungen dieser Verbindungen.

6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 5 dadurch gekennzeichnet, dass die Menge der zugegebenen Titanverbindung 0,1 bis 3,0 Gew.% bevorzugt 0,1 bis 1,5 Gew.-% und insbesondere 0,1 bis 1,0 Gew.-% beträgt gerechnet als TiO_2 bezogen auf TiO_2 -Grundkörper in der Suspension.
7. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die zugegebene Aluminiumverbindung entweder alkalischen oder sauren Charakter hat.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 dadurch gekennzeichnet, dass während der Zugabe der Aluminiumverbindung der pH-Wert durch gleichzeitige Zugabe einer Säure oder Lauge konstant gehalten wird, wobei der pH-Wert im Bereich von 2 bis 10 liegt, bevorzugt im Bereich von 4 bis 9 und insbesondere im Bereich von 6 bis 8.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 dadurch gekennzeichnet, dass bei Verfahrensschritt d) eine saure Aluminiumverbindung zugegeben wird und die Einstellung des pH-Werts gemäß Verfahrensschritt e) mit Hilfe einer alkalischen Aluminiumverbindung oder einer Kombination von einer alkalischen Aluminiumverbindung und einer Lauge erfolgt.
10. Verfahren nach Anspruch 7 und/oder Anspruch 9 dadurch gekennzeichnet, dass die alkalische Aluminiumverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Natriumaluminat, alkalischem Aluminiumchlorid, alkalischem Aluminiumnitrat und anderen alkalischen Aluminiumsalzen sowie Mischungen dieser Verbindungen.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1, 7, 8, 9 und 10 dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtmenge der zugegebenen Aluminiumverbindungen 2,0 bis 7,5 Gew.-% bevorzugt 3,5 bis 7,5 Gew.-% beträgt gerechnet als Al_2O_3 bezogen auf TiO_2 -Grundkörper.

12. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass
die zugegebene Magnesiumverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend
aus wasserlöslichen Magnesiumsalzen wie Magnesiumsulfat, Magnesiumchlorid und
anderen wasserlöslichen Magnesiumsalzen sowie Mischungen dieser Verbindungen.
- 5
13. Verfahren nach Anspruch 1 oder 12 dadurch gekennzeichnet, dass
die Menge der zugegebenen Magnesiumverbindung 0,1 bis 1,0 Gew.-% bevorzugt 0,2
bis 0,5 Gew.-% beträgt gerechnet als MgO bezogen auf TiO₂-Grundkörper in der
Suspension.
- 10
14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 dadurch
gekennzeichnet, dass
das Pigment zur Beeinflussung des End-pH-Werts mit einer Substanz oder einer
Mischung von Substanzen behandelt wird, wobei der End-pH-Wert über den
Säurecharakter und über die eingesetzte Menge der Verbindungen eingestellt wird.
- 15
15. Verfahren nach Anspruch 14 dadurch gekennzeichnet, dass
die eingesetzten Substanzen Nitratverbindungen insbesondere Aluminiumnitrat sind.
- 20
16. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15 dadurch
gekennzeichnet, dass
das fertige, mit Nitrat behandelte Pigment bis zu 1,0 Gew.-% NO₃ enthält.
- 25
17. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16 dadurch
gekennzeichnet, dass
der Titandioxid-Grundkörper zunächst gemahlen wird.
- 30
18. Verfahren nach Anspruch 17 dadurch gekennzeichnet, dass
der Titandioxid-Grundkörper nass gemahlen wird und bei der Mahlung
gegebenenfalls ein Dispergiermittel zugesetzt wird.
- 35
19. Oberflächenbehandeltes Titandioxid-Pigment erhältlich nach dem Verfahren gemäß
einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18.
20. Verwendung des oberflächenbehandelten Titandioxid-Pigments nach Anspruch 19
bei der Herstellung von Dekorpapier.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/07887

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09C1/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 724 751 A (JAMES TAYLOR; JAMES THOMSON RICHMOND; LAPORTE TITANIUM LTD) 23 February 1955 (1955-02-23)	19
A	page 1, line 58 - page 2, line 50; example 2	1-18
A	EP 0 406 194 A (KEMIRA OY) 2 January 1991 (1991-01-02) the whole document	1-20
A	US 3 926 660 A (HOLLE BERND ET AL) 16 December 1975 (1975-12-16) claims 1-7	1-20
A	GB 2 042 573 A (TIOXIDE GROUP LTD) 24 September 1980 (1980-09-24) cited in the application claims 1-27	1-10
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 November 2003

Date of mailing of the international search report

02/12/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Siebel, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/07887

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 1 349 089 A (LAPORTE INDUSTRIES LTD) 27 March 1974 (1974-03-27) the whole document -----	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/07887

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 724751	A	23-02-1955	NONE	
EP 0406194	A	02-01-1991	FI 893104 A	27-12-1990
			DE 69005926 D1	24-02-1994
			DE 69005926 T2	05-05-1994
			EP 0406194 A1	02-01-1991
			ES 2047907 T3	01-03-1994
			US 5165995 A	24-11-1992
US 3926660	A	16-12-1975	DE 2255826 A1	30-05-1974
			AT 327346 B	26-01-1976
			AT 954073 A	15-04-1975
			BE 807307 A1	14-05-1974
			CA 1000124 A1	23-11-1976
			ES 420568 A1	01-04-1976
			FR 2206363 A1	07-06-1974
			GB 1419157 A	24-12-1975
			IT 997792 B	30-12-1975
			JP 49098429 A	18-09-1974
			NL 7315456 A	17-05-1974
			NO 134218 B	24-05-1976
			SE 389508 B	08-11-1976
GB 2042573	A	24-09-1980	AU 526110 B2	16-12-1982
			AU 5350679 A	26-06-1980
			BE 880646 A1	16-06-1980
			CA 1128817 A1	03-08-1982
			DE 2951805 A1	10-07-1980
			ES 8205838 A1	01-11-1982
			FI 794004 A ,B,	22-06-1980
			FR 2444697 A1	18-07-1980
			IT 1162427 B	01-04-1987
			JP 1589728 C	30-11-1990
			JP 55092770 A	14-07-1980
			JP 63058864 B	17-11-1988
			NL 7909034 A ,B,	24-06-1980
			NO 794115 A ,B,	24-06-1980
			US 4239548 A	16-12-1980
			ZA 7906748 A	26-11-1980
GB 1349089	A	27-03-1974	AU 460033 B2	10-04-1975
			AU 4421472 A	10-01-1974
			BE 786202 A1	03-11-1972
			CA 972906 A1	19-08-1975
			DE 2234519 A1	25-01-1973
			FR 2145595 A1	23-02-1973
			NL 7209712 A	16-01-1973

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/07887

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09C1/36

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 724 751 A (JAMES TAYLOR; JAMES THOMSON RICHMOND; LAPORTE TITANIUM LTD) 23. Februar 1955 (1955-02-23)	19
A	Seite 1, Zeile 58 - Seite 2, Zeile 50; Beispiel 2	1-18
A	EP 0 406 194 A (KEMIRA OY) 2. Januar 1991 (1991-01-02) das ganze Dokument	1-20
A	US 3 926 660 A (HOLLE BERND ET AL) 16. Dezember 1975 (1975-12-16) Ansprüche 1-7	1-20
A	GB 2 042 573 A (TIOXIDE GROUP LTD) 24. September 1980 (1980-09-24) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-27	1-10
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. November 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/12/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Siebel, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/07887

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>GB 1 349 089 A (LAPORTE INDUSTRIES LTD)</p> <p>27. März 1974 (1974-03-27)</p> <p>das ganze Dokument</p> <p>-----</p>	1-20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/07887

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 724751	A	23-02-1955	KEINE
EP 0406194	A	02-01-1991	FI 893104 A 27-12-1990 DE 69005926 D1 24-02-1994 DE 69005926 T2 05-05-1994 EP 0406194 A1 02-01-1991 ES 2047907 T3 01-03-1994 US 5165995 A 24-11-1992
US 3926660	A	16-12-1975	DE 2255826 A1 30-05-1974 AT 327346 B 26-01-1976 AT 954073 A 15-04-1975 BE 807307 A1 14-05-1974 CA 1000124 A1 23-11-1976 ES 420568 A1 01-04-1976 FR 2206363 A1 07-06-1974 GB 1419157 A 24-12-1975 IT 997792 B 30-12-1975 JP 49098429 A 18-09-1974 NL 7315456 A 17-05-1974 NO 134218 B 24-05-1976 SE 389508 B 08-11-1976
GB 2042573	A	24-09-1980	AU 526110 B2 16-12-1982 AU 5350679 A 26-06-1980 BE 880646 A1 16-06-1980 CA 1128817 A1 03-08-1982 DE 2951805 A1 10-07-1980 ES 8205838 A1 01-11-1982 FI 794004 A ,B, 22-06-1980 FR 2444697 A1 18-07-1980 IT 1162427 B 01-04-1987 JP 1589728 C 30-11-1990 JP 55092770 A 14-07-1980 JP 63058864 B 17-11-1988 NL 7909034 A ,B, 24-06-1980 NO 794115 A ,B, 24-06-1980 US 4239548 A 16-12-1980 ZA 7906748 A 26-11-1980
GB 1349089	A	27-03-1974	AU 460033 B2 10-04-1975 AU 4421472 A 10-01-1974 BE 786202 A1 03-11-1972 CA 972906 A1 19-08-1975 DE 2234519 A1 25-01-1973 FR 2145595 A1 23-02-1973 NL 7209712 A 16-01-1973

THIS PAGE BLANK (USPTO)